

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИГИДРИТА В СУСПЕНЗИОННОМ СОСТОЯНИИ

С.В. Столяр^{1,2}, О.А. Баюков², В.П. Ладыгина³, Р.С.Исхаков², Р.Н. Ярославцев¹

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

²Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

*³Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма
при Президиуме КНЦ СО РАН, г. Красноярск*

rauf@iph.krasn.ru

Методом мессбауэровской спектроскопии изучены высушенные осадки магнитных наночастиц гидроксидов железа, подвергнутых ультразвуковой обработке в режиме кавитации. Обнаружено восстановление ионов Fe вплоть до металлического состояния. Во всех выполненных нами экспериментах, в ходе которых регистрировалось восстановление металла, в суспензиях присутствовала органическая составляющая.

В данном сообщении приводятся результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии высушенных суспензий магнитных наночастиц, подвергнутых в суспензионном состоянии ультразвуковой обработке. В работах [1,2] ранее были изучены особенности структуры и магнитных свойств наночастиц ферригидрита, образовавшихся в результате культивирования бактерий *Klebsiella oхitosa*. Частицы имели размеры 2-3 нм. Указанное соединение антиферромагнитное, однако, в нанодисперсной форме оказывается ферромагнитным из-за декомпенсации магнитных моментов ионов Fe^{3+} на поверхности и в объеме частиц. Благодаря этому данные частицы могут составить конкуренцию ферро- и ферромагнитным частицам в различных практических приложениях, в том числе для целенаправленного переноса лекарственных препаратов в организмах [3]. На основе наночастиц биогенного происхождения нами был изготовлен устойчивый водный золь [4], было изучено с

помощью ЯМР-томографии распределение магнитных наночастиц в организме лабораторных животных при различных способах введения [5].

Устойчивость полученного золя (отсутствие конгломерации) наночастиц ферригидрита обеспечивалась естественной органической оболочкой наночастиц. Функциональные группы органических молекул обладают характеристическими колебаниями, которым соответствуют полосы поглощения в определенных областях ИК-спектров, поэтому такие функциональные группы могут быть идентифицированы на основании их полос поглощения. ИК-спектры, представленные на рисунке 1, для образцов биогенного ферригидрита были получены на вакуумном Фурье-спектрометре Bruker-Vertex 80V на прессованных таблетках с бромидом калия диаметром 13 мм и толщиной ≈ 0.55 мм. Частицы ферригидрита тщательно растирались в порошок и смешивались с KBr также тщательно перетертым в пропорциях 1:100, соответственно. Смесь прессовалась под вакуумом гидравлическим прессом при давлении от 10 и до 104 Н/см². ИК-Фурье спектры, показали пик 3255.0 – 3216.2 см⁻¹, характерный для ОН валентных колебаний (рисунок 1) [6]. Пик при 2929.5–2926.8 см⁻¹ соответствует СН колебаниям С; 1406,2 см⁻¹ указывает на наличие ОСН, СОН и ССН групп. Эти пики четко указывают на наличие глюкозы. Кроме того, полоса 1311,1 см⁻¹ указывает на СО связь полисахарида. Данные результаты указывают на то, что наночастицы биогенного ферригидрита встроены в железосвязывающие экзополисахариды. Кроме того, полосы 636,3 см⁻¹ и 1546,6 см⁻¹ подтвердили наличие амина I и II белков.

Поскольку биогенные наночастицы ферригидрита характеризуются наличием органической оболочки, нами были изготовлены наночастицы ферригидрита таких же размеров что и биогенные наночастицы (~ 3 нм), но в результате химического осаждения [7]. Был использован хлорид железа (III). При доведении pH до нейтрального значения раствором щелочи выпадал осадок, собираемый на фильтре. Полученный осадок промывался и высушивался при комнатной температуре. После высушивания образующиеся порошки исследовались методом мессбауэровской спектроскопии.

Золи биогенных наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом были подвергнуты ультразвуковой обработки в режиме кавитации на аппарате серии “Волна” УЗТА-0,4/22-ОМ ООО «Центр

ультразвуковых технологий», г. Бийск. Интенсивность ультразвукового воздействия $> 10 \text{ Вт/см}^2$, частота 22 кГц. Время обработки составляло 4 - 24 минут.

На рисунке 2 приведены спектры Мессбауэра, полученные при комнатной температуре, наночастиц биогенного ферригидрита (кривая 2(b)) и наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом (кривая 2(a)) после ультразвуковой обработки в режиме кавитации. Кривая 2(b) характеризуется секстетом. В таблице 1 представлены результаты расшифровки спектров. Результаты расшифровки свидетельствуют о наличии металлических наночастиц ОЦК - Fe в осадках биогенных наночастиц после кавитационной обработки.

Спектры Мессбауэра наночастиц ферригидрита, полученных химическим осаждением, подвергнутых ультразвуковой обработке в режиме кавитации остались неизменными (смотри кривые 2(a) и 2(b) на рисунке 2). Таким образом, наличие ОЦК фазы Fe после кавитационной обработки наночастиц ферригидрита определяется наличием органической составляющей. Для проверки данного утверждения нами был выполнен следующий эксперимент. Химические наночастицы ферригидрита и биогенные наночастицы ферригидрита были обработаны ультразвуком в режиме кавитации в растворе бычьего сывороточного белка альбумина (BSA- коммерческий продукт). На рисунке 2 приведены спектры Мессбауэра наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом, после ультразвуковой обработки в растворе альбумина (кривая 3(a)) и биогенных наночастиц ферригидрита, (кривая 3(b)). Кривые 3 (a) и 3(b) характеризуется секстетом. В таблице 1 представлены результаты расшифровки спектров. Результаты расшифровки свидетельствуют о наличии металлических наночастиц ОЦК - Fe в осадках как химически полученных наночастиц, так и в биогенных наночастицах после кавитационной обработки в растворе альбумина.

Итак, мессбауэровские спектры 2a, 3a, 3b характеризуются секстетом с параметрами ОЦК-Fe и парамагнитным дублетом суперпарамагнитных наночастиц ферригидрита. В парамагнитной составляющей спектров 2b, 3a, 3b, а также в спектрах 1a, 1b, 2a регистрируются три основные неэквивалентные позиции ионов Fe^{3+} , имеющих октаэдрическую координацию. Эти позиции можно разделить на две группы: позиции Fe1 и Fe2 с относительно малой степенью искажения локальной симметрии, $QS(\text{Fe1}) \sim 0.4 - 0.5 \text{ мм/с}$ и $QS(\text{Fe2}) \sim 0.7 - 0.8 \text{ мм/с}$, и позиции Fe3 с

Таблица 1. Мессбауэровские параметры ферригидритов. IS - изомерный химический сдвиг относительно ОЦК-Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, H – сверхтонкое поле на ядре железа, A – долевая заселенность позиции.

		IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
Исходные наночастицы	Хим	0.351		0.51	0.35	0.53	Fe1
		0.355		0.86	0.31	0.37	Fe2
		0.359		1.21	0.26	0.10	Fe3
	Био	0.349		0.49	0.34	0.43	Fe1
		0.349		0.77	0.32	0.36	Fe2
		0.343		1.10	0.37	0.21	Fe3
Ультразвуковая обработка в воде	Хим	0.349		0.49	0.33	0.42	Fe1
		0.352		0.79	0.30	0.38	Fe2
		0.355		1.16	0.33	0.20	Fe3
	Био	0.024	318	0	0.32	0.18	ОЦК-Fe
		0.349		0.51	0.35	0.37	Fe1
		0.352		0.80	0.36	0.39	Fe2
		0.348		1.17	0.22	0.06	Fe3
Ультразвуковая обработка в альбумине	Хим	0.006	332	0	0.25	0.19	ОЦК-Fe
		0.350		0.53	0.35	0.35	Fe1
		0.351		0.84	0.36	0.37	Fe2
		0.357		1.22	0.30	0.10	Fe3
	Био	0.019	318	0	0.28	0.32	ОЦК-Fe
		0.350		0.52	0.34	0.32	Fe1
		0.348		0.84	0.38	0.35	Fe2
		0.306		1.26	0.12	0.01	Fe3

большой степенью искажения, $QS(Fe_3) \sim 1 - 1.5$. Кристаллическая структура ферригидрита обсуждалась в работе [8]. Регистрируемые при комнатной температуре мессбауэровские секстеты с параметрами ОЦК-Fe указывают на то, что размер образующихся ферромагнитных частиц превышает 100\AA [9].

При акустической кавитации происходит образование, пульсация и схлопывание образующихся газовых пузырьков в обрабатываемой ультразвуком жидкости. Схлопывание газовых пузырьков сопровождается концентрированным выделением энергии, что приводит к целому ряду процессов: эмиссии света, эрозии поверхности, диспергированию твердых тел и т.д. [10]. Реализующиеся высокие значения локальной температуры и давления, в сочетании с чрезвычайно быстрым охлаждением обеспечивают уникальные возможности для протекания химических реакций. В поле ультразвуковых волн происходит расщепление молекулы воды на свободные радикалы. В результате последующих реакций образуется молекулярный водород (H_2), перекись водорода (H_2O_2), свободные радикалы $\cdot H$, $\cdot OH$, $\cdot OH_2$, $\cdot O_2H$, сольватированные электроны. Радикалы $\cdot OH_2$, $\cdot O_2H$, перекись водорода являются окислителями. Атомарный водород, сольватированный электрон – восстановителями. С помощью ультразвукового воздействия ранее были получены наноструктурные металлы, сплавы, карбиды и сульфиды, устойчивые коллоиды, биоматериалы [11].

Во всех выполненных нами экспериментах, при которых регистрировалось восстановление металла, в суспензиях присутствовала органическая составляющая.

Преимущества способа заключаются в демонстрации процесса восстановления окисленных форм железа до металлического состояния в результате кавитационной обработке.

Работа поддержана Специальной программой Министерства Образования и Науки Российской Федерации для Сибирского Федерального Университета. Поддержано Российским фондом фундаментальных исследований 16-03-00969 и РФФИ – ККФН р-сибирь-а проект № 15-42-04171.

Список литературы

- [1] S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, Y. L. Gurevich, E. A. Denisova, R. S. Iskhakov, V. P. Ladygina, A. P. Puzyr', P. P. Pustoshilov, and M. A. Bitekhtina, *Inorg. Mater.* **42**, 763 (2006).
- [2] S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, Y. L. Gurevich, V. P. Ladygina, R. S. Iskhakov, and P. P. Pustoshilov, *Inorg. Mater.* **43**, 638 (2007).
- [3] K. Dobretsov, S. Stolyar, and A. Lopatin, *Acta Otorhinolaryngol. Ital. Organo Uff. Della Soc. Ital. Di Otorinolaringol. E Chir. Cerv.-Facc.* **35**, 97 (2015).
- [4] 2457074 (2012).
- [5] E. V. Inzhevatkin, E. V. Morozov, E. D. Khilazheva, V. P. Ladygina, S. V. Stolyar, and O. V. Falaleev, *Bull. Exp. Biol. Med.* **158**, 807 (2015).
- [6] L. Anghel, M. Balasoiu, L. A. Ishchenko, S. V Stolyar, T. S. Kurkin, A. V Rogachev, A. I. Kuklin, Y. S. Kovalev, Y. L. Raikher, R. S. Iskhakov, and G. Duca, *J. Phys. Conf. Ser.* **351**, 012005 (2012).
- [7] F. M. Michel, L. Ehm, S. M. Antao, P. L. Lee, P. J. Chupas, G. Liu, D. R. Strongin, M. A. A. Schoonen, B. L. Phillips, and J. B. Parise, *Science* (80-.). **316**, 1726 (2007).
- [8] S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, Y. L. Gurevich, R. S. Ishkakov, and V. P. Ladygina, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71**, 1286 (2007).
- [9] A. P. Amulyavichus and I. P. Suzdalev, *JETP* **37**, 859 (1973).
- [10] М. А. Маргулис, *Основы звукохимии* (Высшая школа, Москва, 1984).
- [11] S. J. Doktycz and K. S. Suslick, *Science* **247**, 1067 (1990).

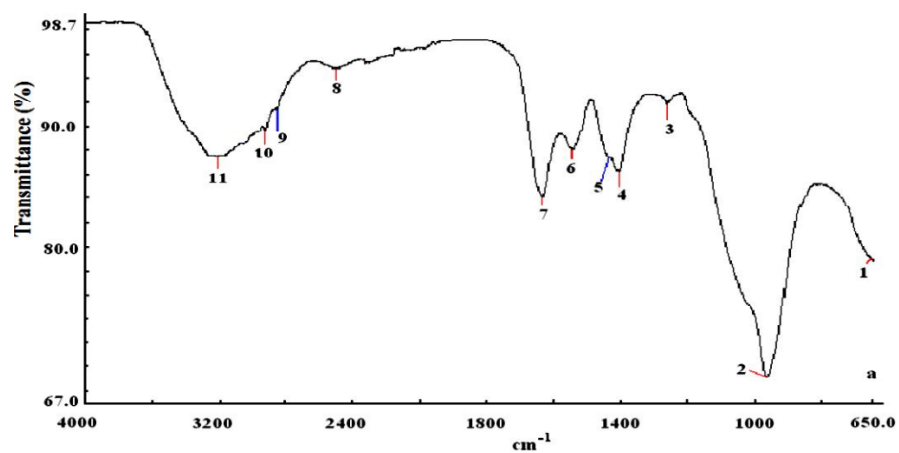


Рисунок 1

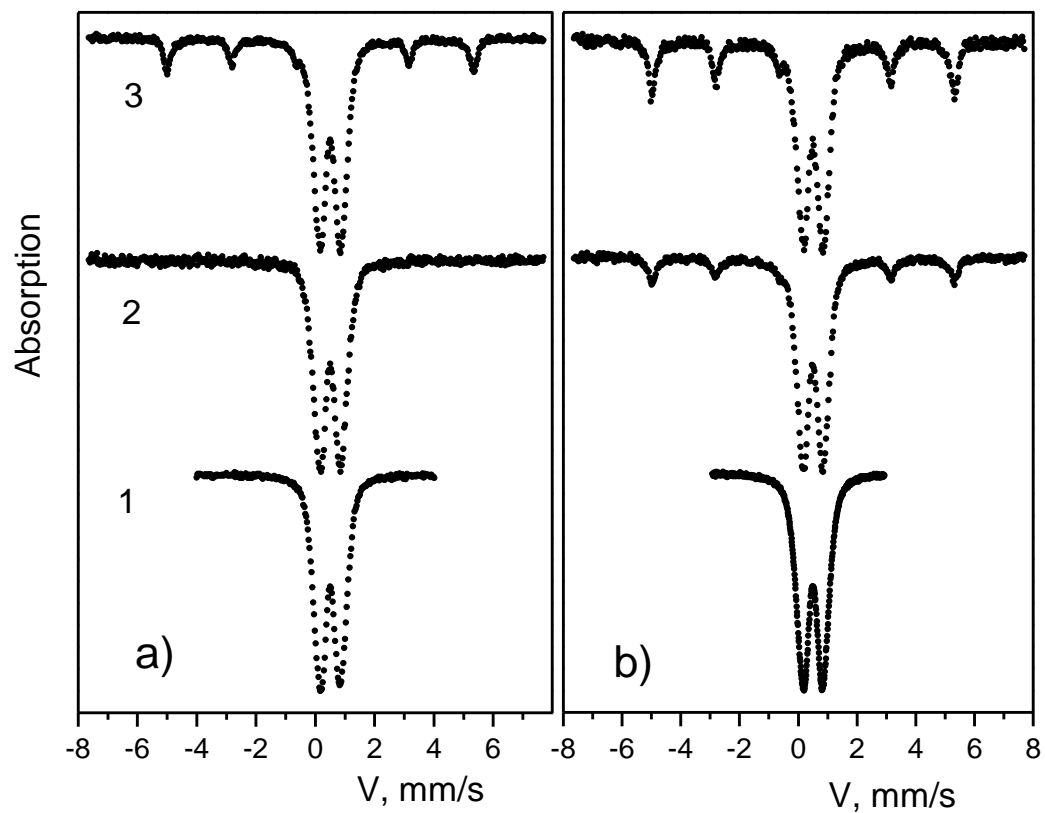


Рисунок 2

Рисунок 1 – ИК Фурье анализ наночастиц ферригидрита, синтезированных *Klebsiella oxytoca*. Пики: 1 и 2 соответствуют алкенам $=CH$ связи, 3 карбоновым и/или гидроксильным CO ; 4 указывает на наличие OSH , SON , CSH групп; 5 и 6, характерные для амид I и II белков, 9 соответствует CH колебаниям Cl , 10 характерно для OH валентных колебаний

Рисунок 2 – Мессбауэровские спектры ферригидрита химического – а) и биогенного – б) происхождения. Исходные наночастицы - 1. После ультразвуковой обработки в воде - 2 и в растворе альбумина -3.

С.В. Столяр, 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.
stol@iph.krasn.ru. 89232938586

О.А. Баюков, 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.
helg@iph.krasn.ru. (391)249-45-56

В.П. Ладыгина, 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.
ladvp@mail.ru. (391)249-45-56

Р.С.Исхаков, 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.
rauf@iph.krasn.ru. (391)249-45-56

Р.Н. Ярославцев, 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.
yar-man@bk.ru. (391)249-45-56

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE MAGNETIC FERRIHYDRITE NANOPARTICLES IN SUSPENSION STATE

S.V. Stolyar^{1,2}, O.A. Bayukov², V.P. Ladygina³, R.S. Iskhakov², R.N. Yaroslavtsev¹

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

² Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

*³ International scientific centre for organism extreme states research attached Presidium of
KSC, SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

rauf@iph.krasn.ru

Magnetic ferrihydrite nanoparticles subjected to ultrasonic treatment in the cavitation mode were investigated by Mössbauer spectroscopy. The reduction of Fe ions were detected up to the metallic state. In all the cases in which the metal recovery was registered, the organic component is present in suspensions.